

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-98614

(P2000-98614A)

(43) 公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 j
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
	5 0 3		5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-273266

(22) 出願日 平成10年9月28日(1998.9.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対して高い感度、解像力を有し、レジストプロファイルが優れるとともに、基板からの剥離が起こらないレジストパターンを形成し得る、標準現像液適性を備えたポジ型感光性組成物を提供する。

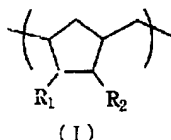
【解決手段】 特定の構造のシクロペンタン環を有する構造単位を有し、且つ酸の作用により分解する重合体、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、溶剤を含有するポジ型フォトリソレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式 (I) 又は/及び (I) で表される構造単位を有し、且つ酸の作用により分解する重合体、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

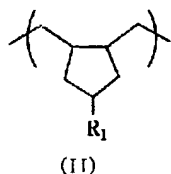
一般式 (I)

【化1】



一般式 (II)

【化2】



(式 (I) 及び (II) 中、 $R_1$ 、 $R_2$  は、各々独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、アルカリ可溶性基又は酸の作用により分解する基を示す。)

【請求項2】 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量1000以下の低分子酸分解性溶解抑止化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらには、その他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギーを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性組成物に関するものであり、特にArFエキシマレーザーを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることのできるポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに、集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。

【0003】 例えば、64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザー(248nm)が露光光源として実用化され、更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されている。そのような短波長の光源としては、ArFエキシマレーザー(193nm)、 $F_2$ エキシマレーザー(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトリソ材料—ULSIに向けた微細加工—」、ぶんしん出版、1988年)。

【0004】 特にArFエキシマレーザーが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザー露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来のi線及びKrFエキシマレーザー露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えば、ノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環は、ArFエキシマレーザー光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0005】 レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして、芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えば、ポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J.Vac.Sci.Technol., B9, 3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このようにArFエキシマレーザー露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング耐性を両立させることが最大の課題とされている。そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様の耐ドライエッチング耐性を示し、且つ193nmの吸収が小さいことが、Proc.SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、近年、同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。

【0006】 元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば、特開昭60-195542号、特開平1-217453号および特開平2-59751号には、ノルボルネン系のポリマーが開示されており、また、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。さらに、特開平5-80515号にはノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515号および特開平7-234511

号には、側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-25234号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7～12の脂肪族環式炭化水素基が、ポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>]デカンジメチレン基、トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物がそれぞれ開示されている。

【0007】さらに、特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体を開示され、さらに、特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、W097-33198、EP794458、EP789278号には、ジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類を主鎖に導入した重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基またはメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが開示されている。しかしながら、脂環式炭化水素部位導入の弊害として、系が極めて疎水的になるために、従来、レジストの現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下TMAH）水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。

【0008】このようなレジストの疎水化に対応するため、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶剤を混ぜるなどの検討がなされ、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジスト自体の改良というアプローチでは、親水性基の導入により疎水的な脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0009】一般的には、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させるという対応を採ってきたが、カルボン酸の導入とともに基板密着性が向上する方向にはあるものの、ドライエッチング耐性が劣化し、さらにレジストの膜バリエーションが顕著になったりするなどの問題が多く、上記課題の解決には至っていない。更に、特開平7-234511号にあっては、HEMAやアクリロニトリルの様なカルボン酸基の代わりに水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させることにより、現像性の解決を目指したが全く不十分で解決をみていない。

【0010】また最近では、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol.9, 509(1996)やJ. Photopolym. Sci., Tech., Vol.10, 545(1997)に記載されているように、メバロニククラクトン等のラクトン構造に着目した基板密着性改

善が検討されている。しかし、現像性確保のため、プロセスを煩雑化するオーバーコート層を必要とするなど、現像性が不十分であり、さらに基板密着性の面でも不十分である。また、特開平8-289626号では、分子内にカルボン酸基と脂環式炭化水素部位を同時に有する単量体の検討がなされ、ドライエッチング耐性と現像性、基板密着性の改良が図られてはいるが、極端に現像液溶解性が高いことに由来した基板密着性と標準現像液適性の欠落などの課題に突き当たっている。

【0011】同様に、特開平9-325498号には、カルボン酸基もしくはスルホン酸基等の酸性置換基を側鎖に導入したシクロヘキサン骨格若しくはイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が検討され、現像性の改良はなされたものの基板との密着性についてはまだ満足のいくレベルには達していない。また、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol.10, 561(1997)に記載されているような、アルコール性水酸基を有する脂環式炭化水素単量体を共重合させることによる改良が図られてはいるもののまだ満足のいくレベルには達していない。

【0012】さらに、ノルボルネンポリマー主鎖に基板密着性付与の観点から水酸基を導入した報告(J. Photopolym. Sci., Tech., Vol.10, 529(1997), J. Photopolym. Sci., Tech., Vol.10, 521(1997))もなされたが、現像性、基板密着性とも満足のいく結果は得られていない。このように、ArFエキシマレーザー光の深紫外線に対して高い透明性を有するとともに、高いドライエッチング耐性を備え、アルカリ現像液に対して均一に溶解し、且つ基板との密着性に優れた感光性組成物は未だ得られていなかった。

#### 【0013】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上述した問題点に鑑みてなされたものであり、深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対して高い感度、解像力を有し、レジストプロファイルが優れるとともに、基板からの剥離が起こらないレジストパターンを形成し得る標準現像液（2.38%TMAH水溶液）適性を備えたポジ型感光性組成物を提供することにある。

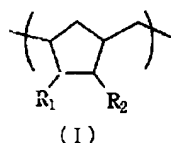
#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の構造を構造単位として含む重合体と光酸発生剤の組み合わせによって目的が達成されることを知り本発明に至った。即ち、本発明は下記構成の方法によって達成される。

(1) (a) 下記一般式(I)又は/及び(II)で表される構造単位を有し、且つ酸の作用により分解する重合体、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

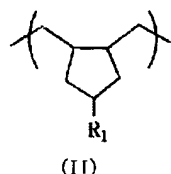
#### 【0015】一般式(I)

【化3】



【0016】一般式 (II)

【化4】



【0017】(式 (I) 及び (II) 中、 $R_1$ 、 $R_2$  は、各々独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、アルカリ可溶性基又は酸の作用により分解する基を示す。)

(2) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量1000以下の低分子酸分解性溶解抑止化合物を含むことを特徴とする

(1)に記載のポジ型感光性組成物。

【0018】

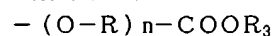
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。上記一般式 (I) 及び (II) の $R_1$  及び $R_2$  におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、その中でも塩素原子がより好ましい。 $R_1$ 、 $R_2$  におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基が挙げられる。ここで、直鎖状あるいは分岐状アルキル基としては、炭素数1から10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基である。環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等をあげることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等の直鎖状あるいは分岐状アルコキシ基が好ましい。上記アルキル基、アルコキシ基は、更に置換基を有していてもよい。この更なる置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、ニトリル基、エステル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0019】アルカリ可溶性基としては、カルボキシル

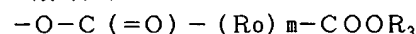
基、フェノール性水酸基、活性メチレン基、スルホンアミド基、もしくはこれらの基を有する基があげられ、好ましくはカルボキシル基を有する基である。

【0020】酸分解性基(酸不安定性基とも言う)とは、酸の作用により分解する基をいう。酸分解性基としては、具体的には、例えば次式一般式(III)あるいは一般式(IV)で示される基があげられる。

一般式 (III)



一般式 (IV)



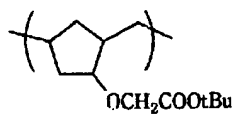
【0021】ここで、 $R_3$  としては、 $tert$ -ブチル基、 $tert$ -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等をあげることができる。 $R$ は、炭素数1から4個までのアルキレン基が好ましく、より好ましくはメチレンを示す。 $R_0$ はメチレン基を表す。 $n$ は、0又は1を表し、 $m$ は1~6の整数を表す。

【0022】上記のような酸分解性基は、本発明における重合体における一般式 (I) 及び/又は一般式 (II) に存在してもよいし、他の共重合成分に含まれてもよい。他の共重合成分としては、共重合可能なビニル系重合性基を有するモノマーが挙げられる。本発明においては、酸分解性基は、一般式 (I) 及び/又は一般式 (I') に存在することが好ましい。上記本発明における重合体は、より具体的には次に示す構造の重合体が表示されるが、本発明はこれらに限定されない。

【0023】

【化5】

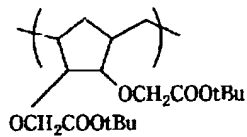
(5) 開2000-98614 (P2000-98614A)



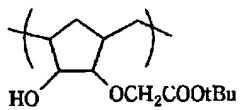
1

【0024】

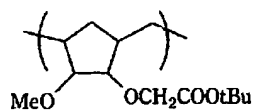
【化6】



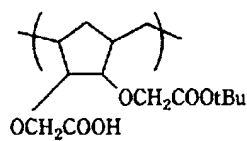
2



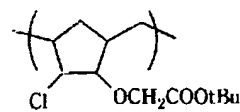
3



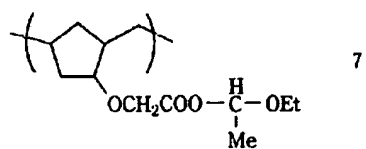
4



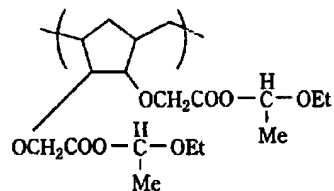
5



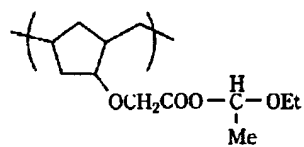
6



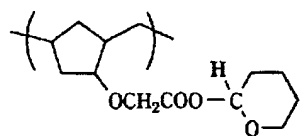
7



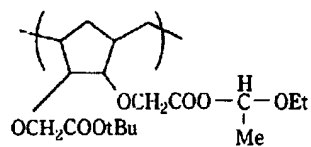
8



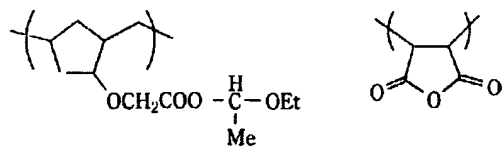
9



10



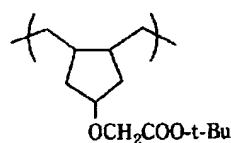
11



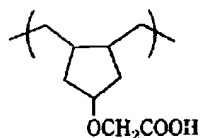
12

【0025】

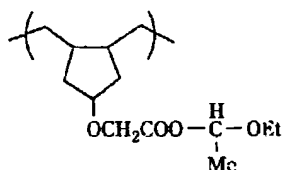
【化7】



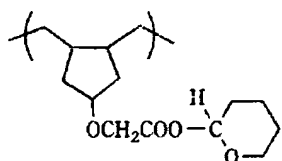
13



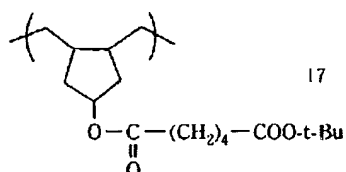
14



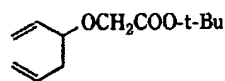
15



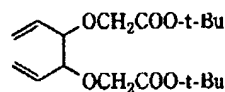
16



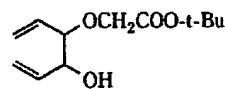
17



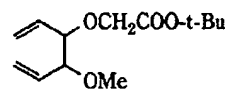
b-1



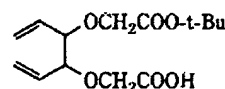
b-2



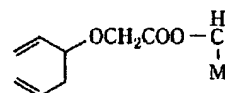
b-3



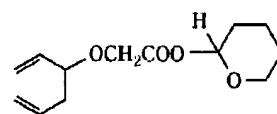
b-4



b-5



b-6



b-7

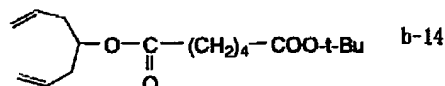
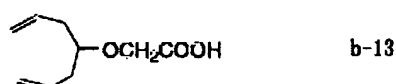
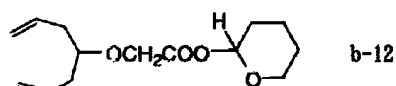
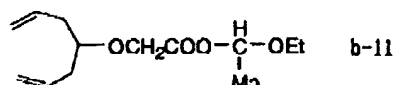
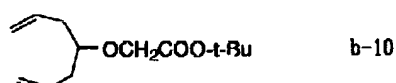
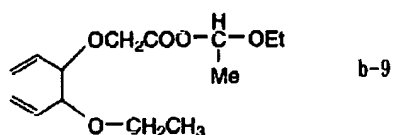
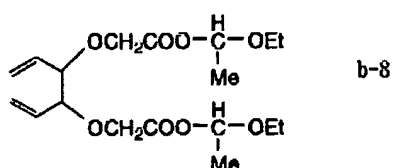
【0026】上記本発明における上記一般式(I)で表すことができる構造単位を有する重合体は、例えば対応する1,5-ヘキサジエン誘導体を溶剤中で光重合することにより得ることができる。溶剤中で行う重合反応は、トルエン等の有機溶剤中で、Irgacure 184 (Ciba-Geigy社製)等の光重合開始剤の存在下、UV光照射により実施できる。同様にして本発明における上記一般式(II)で表すことができる構造単位を有する重合体は、対応する1,6-ヘプタジエン誘導体から合成することができる。例えば、Alan William Hallらが提唱し、Macro mol. Rapid Commun. 17, 417-425(1996)などに開示してある方法等を利用して合成することができる。原料モノマーに予め酸分解性基を導入した場合には、所定時間反応後、生成した重合体と未反応の単量体成分、溶剤などを減圧蒸留、再沈殿法等で処理して精製する事が好ましい。モノマーとしての上記1,5-ヘキサジエン誘導体及び1,6-ヘプタジエン誘導体の構造の具体例を以下に示す。

【0027】

【化8】

【0028】

【化9】



【0029】このようにして得られた重合体は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィーで、保持時間を分子量既知のポリスチレンと比較して測定し、重量平均分子量を求める。本発明の組成物で用いられる重合体は、重量平均分子量が1500から100,000の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは2,000から70,000の範囲、特に好ましくは3,000から50,000の範囲である。重量平均分子量が1,500未満では耐ドライエッチング性、耐熱性、基板との密着性が不十分となる傾向となり、100,000を越えるとレジスト感度が低下する傾向となるため好ましくない。また、分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、好ましくは1.0~6.0、より好ましくは1.0~4.0であり、小さな数値になるほど耐熱性、画像性能（レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。

【0030】カルボン酸基を有するシクロヘキサン骨格が主鎖に導入され、環状脂肪族炭化水素骨格が単結合で結合された重合体が、特開平9-325498号に開示されている。また、特開平9-244247号、EP-0789278号には、ノルボルネン置換体を開環重合した後に、水素化反応を行な

わせることにより得られる樹脂が開示されている。

【0031】ところが、これらの樹脂では、現像性の改良がなされたものの基板との密着性についてはなお不十分であった。これに対し、本発明の組成物が、如何なる理由で特異的に現像性と密着性に優れるのかは明らかではないが、本発明の組成物に用いる重合体は、主鎖に特定構造のシクロペンタン環という基本構造単位を持つことに起因する特徴により発現したものと思われる。

【0032】本発明の樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透明性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマーを共重合させても良い。使用することのできる共重合モノマーとしては以下に示すものが挙げられる。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物、無水マレイン酸などの酸無水物、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合不飽和化合物であればいづれも用いることができる。

【0033】共重合可能なモノマーとして、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類の具体例としては、例えば炭素数が1~8のアルキルアクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸テトラヒドロピラニル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸メトキシプロピル、メタクリル酸シクロヘキシルエチル、メタクリル酸アダマンチルオキシエトキシエチル、メタクリル酸アダマンチルカルボニルオキシエトキシエチル、メタクリル酸1-パラメンチル、メタクリル酸3-オキシシクロヘキシル、メタクリル酸メンチルなどが挙げられる。

【0034】また、アクリルアミド、メタクリルアミド類の具体的な例としては、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-エチルメタクリルアミド、N-シクロヘキ



シルマレイミド等が挙げられる。

【0035】アリル化合物の具体例としては、酢酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル、安息香酸アリルなどのアリルエステル類が挙げられる。ビニルエーテル類の具体例としては、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、ビニルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテルなどのビニルアリールエーテル類、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルバレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルラクテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなどを挙げることができる。

【0036】スチレン類の具体例としては、スチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、カルボキシスチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレンが挙げられる。クロトン酸エステル類の具体例としては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等を挙げることができる。その他、共重合可能な付加重合不飽和化合物の例としては、ノルボルネン、1, 5-ジメチル1, 5-シクロオクタジエン、5, 6-ジヒドロジシクロペンタジエン、1, 5-オクタジエンなどの脂環式炭化水素化合物、および、これらの誘導体が挙げられる。

【0037】本発明における重合体中、一般式(I)及び一般式(II)で示される繰返し単位の含有量は、全単量体の繰返し単位中10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上である。本発明における重合体中、酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、全単量体の繰返し単位中5モル%以上が好ましく、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは15モル%以上である。本発明における重合体中、他の共重合成分の含有量は、全単量体の繰返し単位中50モル%以下が好ましく、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。

【0038】本発明において、上記重合体の感光性組成物(溶媒は除く)中の添加量としては、全固形分に対し50~99.7重量%、好ましくは70~99重量%である。

【0039】次に、本発明のポジ型感光性組成物における光酸発生剤について説明する。本発明で使用される、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいは紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生するマイクロフォトレジストであり、公知の光酸発生剤およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0040】これらのうち、本発明における使用に好ま

しいものは、220nm以下の波長の光で酸を発生する光酸発生剤であり、なお、本発明の上記重合体との混合物が有機溶剤に十分溶解するものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、もしくは2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、J. Org. Chem. Vol.43, NO.15, 3055(1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩誘導体及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。

【0041】オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム、ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-チルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0042】また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号に記載のジアゾジスルホン類やジアゾケトスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のあるイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も同様に用いることができる。

【0043】また、更に、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号および特開平8-27120号に記載の2-オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキスクシニミドスルホネート類、さらには、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol.7, No.3, 423(1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、これらの光酸発生剤を1種で、または2種以上の組み合わせで好適に用いることができる。

【0044】上記で種々挙げた、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常0.001~40重量%の範囲であり、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲である。光酸発生剤の添加量が0.001重量%より少ない場合には、感度が低くなり、反対に、添加量が40重量%を超える場合には、レジストの光吸

収が高くなり過ぎ、プロファイルの劣化やプロセス（特にベーク）マージンが狭くなるので、好ましくない。

【0045】本発明のポジ型感光性組成物には、酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量1000以下の低分子酸分解性溶解抑制化合物を含有させることが好ましい。未露光部と露光部でのアルカリに対する溶解速度比を高め、高い解像力を得るためには、上記酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する化合物の添加は有効である。本発明で使用される低分子の酸分解性溶解抑制化合物としては、220nm以下の波長の光に対しての透過性や耐ドライエッチング性、耐熱性を低下させないものが好ましい。これらの化合物としては、例えば、Proc.SPIE, 2724, 355 (1996)や特開平8-15865号、US5310619号、US5372912号に記載されているような酸分解性基を含有するコール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体や、酸分解性基で保護されたアビエチン酸誘導体のような脂環族化合物のようなものも、また好ましく用いることができる。また、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-ナフトキノンジアジト化合物も使用することができる。

【0046】本発明の感光性組成物において、酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として、通常1～50重量%の範囲で用いられ、好ましくは3～40重量%、更に好ましくは5～30重量%の範囲で使用される。

【0047】本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて、有機塩基性化合物、現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることもできる。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性が強い化合物が挙げられ、中でも含窒素塩基性化合物がより好ましい。有機塩基性化合物は、おもに酸補足剤やレジストの経時安定性、密着性質の向上という目的で添加される。例えば、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平7-120929号、特開平9-274312号、特表平7-508840号には、これらの有機塩基性化合物が挙げられ、気化または昇華しないものが好適に用いられる。

【0048】これら有機塩基性化合物の中で、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、N-メチルホルムアミド、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類が特に好適に用いられる。また、特

開平6-242606号、特開平6-242605号、特開平8-110635号等に記載の塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩、またはベタインなどの内部塩も用いることができる。

【0049】これらのなかで、ピリジニウムp-トールエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウムp-トールエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トールエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムラクトート等が特に好適に用いられる。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上の組み合わせで用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では上記含窒素塩基性化合物の添加効果が得られない。一方、10重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。

【0050】本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類、または、特開平3-179355号、特開平5-181279号、特開平9-6001号、特開平9-274318号、US5374500号、DE4214363号記載のカルボキシル基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、特願平9-279071号記載のスルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。これらの内、220nmの波長の光に対しての透過性を悪化させない溶解促進性化合物が好ましく、例えばステロイド類、ノルステロイド類、テルペノイド類が好ましく、特にアグマタンカルボン酸、コール酸、ノルコラン酸、アビエチン酸、アガテンジカルボン酸が好ましい。

【0051】本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じてさらにハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ベリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられ、これらの内、多環式芳香族化合物が特に好ましい。

【0052】これらのハレーション防止剤は、基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。露光による酸発生率を向上させる為、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p-p'テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジ

ン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1,2-ナフトキノ等であるがこれらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0053】本発明の感光性組成物は、塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で下記の界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤の例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430, 431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171, F173, F176, F177P(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0054】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常2重量部以下、好ましくは1重量部以下の割合で添加される。これらの界面活性剤は単独で使用しても良いし、また、複数の組み合わせで添加することもできる。本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらに可塑剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤、消泡剤等を含むことができる。

【0055】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解することのできる溶剤(c)に溶解した後、通常は、例えば孔径0.05 $\mu$ m~0.2 $\mu$ m程度のフィルターで濾過することによって溶液として調製される。ここで使用される溶剤(c)としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

【0056】これらの溶剤は、単独もしくは混合して用いられる。また、これらの溶剤の選択は、前記組成物に対する溶解性、基板に対する塗布性、保存安定性等に影響

するため重要であり、溶媒に含まれる水分もまた、これらの性能に影響し、可能な限り少ない方がより好ましい。さらに、本発明の感光性組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分が混在すると、半導体デバイスを製造するに際して動作不良、欠陥、収率低下を生じて好ましくない。このため、これらの不純物成分の混在濃度を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。

【0057】上記した種々条件を充たして調製された感光性組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布手段により塗布後、プリベーク(露光前加熱)し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB(露光後ベーク)を行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで用いられる基板としては、半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。

【0058】また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また、各種の配線、回路などが作り込まれていても良い。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)などが挙げられる。

【0059】基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、0.1 $\mu$ m~1.5 $\mu$ m厚が推奨される。基板上に塗布されたレジスト膜は、約60~160℃の温度で約30~300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので同様に好ましくない。

【0060】プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては、市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F<sub>2</sub>エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。露光後ベークは、酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様に行うことができる。例えば、ベーク温度は約60~160℃、好ましくは約90~150℃である。

【0061】本発明の感光性組成物の現像液としては、

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAH)、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0062】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減する等の作用を奏する。

【0063】

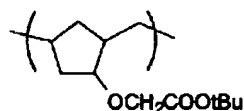
【実施例】以下、本発明を、合成例を含めた実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【合成例1】前記したモノマー (b-1) 10 g を、トルエンに添加し、そこにIrgacure184を0.2 g 添加し、水銀灯照射下で7時間攪拌し、重合を行った。得られたポリマー溶液から、残存モノマーを再沈殿法により分離し、ポリマー粉体を得た。真空乾燥して得られたポリマーの分子量は、重量平均分子量で7300であった。

(ポリマーA-1)

【0064】

【化10】

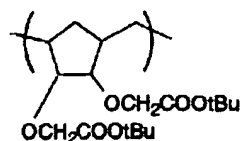


【0065】【合成例2】前記したモノマー (b-2) 10 g を用いて上記合成例1と同様に重合反応を行った。再沈殿によりこれを精製した後、粉体ポリマーを得た。真空乾燥して得られたポリマーの分子量は、重量平均分子量で8700であった。

(ポリマーA-2)

【0066】

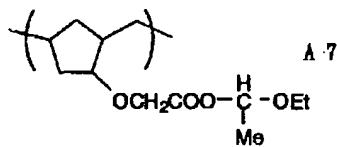
【化11】



【0067】【合成例3】前記したモノマー (b-6) 10 g を上記合成例1と同様に重合し再沈殿により精製した後、粉体ポリマーを得た。真空乾燥して得られたポリマーの分子量は重量平均分子量で6200であった。  
(ポリマーA-7)

【0068】

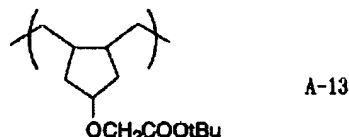
【化12】



【0069】【合成例4】前記したモノマー (b-1) 10 g を上記合成例1と同様に重合し再沈殿により精製した後、粉体ポリマーを得た。真空乾燥して得られたポリマーの分子量は重量平均分子量で7900であった。  
(ポリマーA-13)

【0070】

【化13】



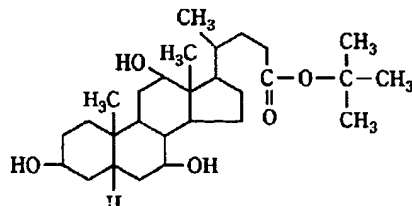
【0071】【合成例5】

酸分解性低分子化合物aの合成

コール酸12.27 g (0.03モル)とチオニルクロライド12 mlの混合物を1時間還流処理した。過剰のチオニルクロリドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン15 mlに溶かし、カリウム-*t*-ブシトキシド4 g (0.035モル)を徐々に加え、反応混合物を6時間還流し、冷却し、次いで水中に注入した。得られた固体物を濾過して集め、水で洗い減圧下で乾燥した。この精製物を*n*-ヘキサンで再結晶し、74%の収率でコール酸-*t*-ブチル (下記式)を得た。

【0072】

【化14】



【0073】【合成例6】

重合体Cの合成 (比較例)

特開平9-244247号に開示の第4例に記載するノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体をEPO789278号記載の方法によって合成した。

【0074】〔画像評価〕下記表1に示す処方の実施例1～7の本発明の感光性組成物を0.1μmのテフロンフィルターにより濾過した。この濾液を、スピンコーターを用いてヘキサメチルジシラザン処理したシリコン基

板上に均一に塗布し、これを120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥して、0.57μmのレジスト膜を形成させた。なお組成物中に含有させた光酸発生剤の構造式を以下に示す。

【0075】

【表1】

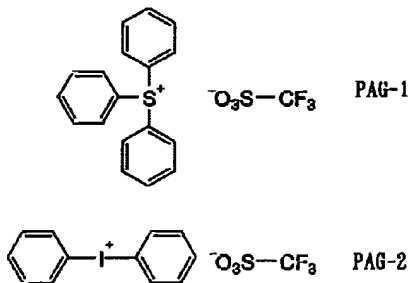
ポジ型フォトリソレジスト組成物の処方

	重合体 (g)		酸分解性低分子化合物 (g)		光酸発生剤 (g)	溶剤 (g)
実施例1	A-1	1.0	なし		PAG-1 0.06	S-1 4.0
実施例2	A-1	1.0	a	0.1	PAG-1 0.04	S-1 4.0
実施例3	A-2	1.0	なし		PAG-2 0.06	S-1 4.2
実施例4	A-2	1.0	a	0.2	PAG-1 0.05	S-1 4.0
実施例5	A-7	1.0	なし		PAG-1 0.05	S-1 4.0
実施例6	A-13	1.0	なし		PAG-2 0.06	S-1 4.1
実施例7	A-13	1.0	a	0.1	PAG-2 0.05	S-1 4.2
比較例1	C	1.0	なし		PAG-2 0.06	S-1 4.1

溶剤S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0076】

【化15】



【0077】このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後すぐに、これ

を110℃で90秒間ホットプレート上で加熱し、次いで2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により23℃で60秒間現像した後、純水にて30秒間リンスを行い乾燥した。上記の処理で得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、感度、プロファイル、限界解像力、基板との密着性を調べた。その結果を表2に示す。感度は0.30μmのマスクパターンを再現する露光量で表した。限界解像力は0.30μmのマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。密着性は、0.20μmのドットパターン30個の密着性につき調べ、パターンの剥がれの数調べた。

【0078】

【表2】

表-2 本発明の組成物を使用したレジストの画像性能

	感度(mJ/cm <sup>2</sup> )	限界解像力( $\mu$ m)	密着性 (パターン剥がれの数)
実施例1	2.7	0.27	0
実施例2	2.5	0.25	0
実施例3	2.6	0.26	0
実施例4	2.5	0.25	0
実施例5	2.4	0.26	0
実施例6	2.7	0.26	0
実施例7	2.6	0.25	0
比較例1	8.0	0.29	3

【0079】表2の結果から明らかなように、本発明の重合体を用いたレジスト組成物は、感度、解像力に優れ、いずれも矩形なプロファイルが形成されていた。またパターンの剥がれが一つも見られず密着性も問題無かった。

【0080】

【発明の効果】本発明は、深紫外線、特にArFエキシ

マレーザ光に対して高い感度と解像力を有し、レジストプロファイルが優れるとともに、基板からの剥離が起こらないレジストパターンを形成し得、標準現像液適性を備えたポジ型感光性組成物を提供することができる。このため、半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能であり、この種の技術に貢献するところ極めて大である。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真  
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA09 AA14 AB15 AB16 AB17  
AC04 AC05 AC06 AC08 AD03  
BE00 BG00 CC03 CC20